

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-186995

⑤Int.Cl.⁴C 02 F 3/00
3/10

識別記号

庁内整理番号

Z-7108-4D
A-7108-4D

④公開 昭和62年(1987)8月15日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全4頁)

④発明の名称 廃水処理用微生物固定化担体とその製造法

②特 願 昭61-28940

②出 願 昭61(1986)2月14日

⑦発 明 者 小 林 浩 志 横浜市戸塚区鳥カ丘78-13

⑦発 明 者 河 合 直 士 横浜市戸塚区戸塚町4640 三機工業株式会社戸塚寮

⑧出 願 人 三機工業株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

⑧代 理 人 弁理士 芦田 直 衛

明 細 書

1. 発明の名称

廃水処理用微生物固定化担体とその製造法

2. 特許請求の範囲

- 1 親水性プラスチックのゲルビーズの表面に微生物菌体を半ば包括した状態で結合固定化させたことを特徴とする廃水処理用微生物固定化担体。
- 2 親水性プラスチックの水溶液をゲル化剤液中に滴下してゲル化させた後、生成したゲルビーズを水、または固定化する微生物菌体の基質水溶液、もしくは菌体を遠心分離した上澄中において溶化、膨潤させ、次いで上記膨潤したゲルビーズに凍結乾燥した菌体を粘着させたのち凍結、解凍を繰り返して再ゲル化させ、ゲルビーズ表面に半ば包括した形で菌体を結合固定化することを特徴とする廃水処理用菌体固定化担体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は微生物菌体を担体に膜状に固定化し、

有機物を含有する廃水をこの固定化生物膜に接触させて処理する廃水の生物化学的処理に用いる菌体固定化担体並びに該担体の製造法に関するものである。

〔従来の技術〕

廃水中に溶解している有機物を除去するため、微生物を利用した生物化学的処理が用いられている。従来この方法は廃水中の有機物を基質として増殖する好気性微生物を処理装置内に浮遊せしめて曝気する活性汚泥法が一般的であったが、この方法は処理装置内の微生物密度が低いため単位容積当りの廃水処理量が小さい、維持管理が難しいためにフロックの形成状態によっては固液分離が難しくなる、等々の問題があった。この欠点を解消するためアンスラサイト、砂、活性炭等を微生物担体に用い、これを処理装置内に充填する固定層型又は粒状体として流動化させる流動層型により生物膜を付着させて有機物を処理する生物膜法が用いられている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

上記微生物固定担体を用いる処理法では処理装置内の微生物密度が高くなるので単位容積当りの廃水処理量が多くなる、又担体を用いるため固液分離が容易で余剰汚泥発生量も少ない、といった利点がある。しかしこれらの担体は運転開始より長期間にわたって生物膜が付着しにくく、又付着しても担体同志の衝突などにより生物膜が一度剥離すると、もう一度付着するまでに長期間を要し、微生物が再び担体表面を覆うまでの間、処理水の水質が極めて悪化するという欠点があった。

このため、菌体をゲルの微細な格子の中に包み込むか、半透膜性のポリマー皮膜によって被覆する包括固定化法が開発され、包括固定化の担体としてポリビニールアルコールをはじめ、ポリアクリルアミド、寒天等、多くの材料が用いられている。しかし好気性微生物を固定化して廃水の生物学的処理に用いる場合、包括法ではゲル内への酸素の拡散が律速となり、微生物の増殖が制限され、担体の種類や大きさによるが事実上担体のごく表

面の微生物しか反応に関与しない。また包括固定化法においては、原理的には菌体自身は結合等反応に直接関与しないが、実際の固定化の操作では、菌体を包み込む高分子のゲルや皮膜の原料となるモノマーやポリマーと菌体とを混合して重合させる、あるいは不溶化させる等の反応を進めて菌体を固定化するため、この過程で菌体が失活する可能性がある。これに対してポリビニールアルコール担体の表面に、穏やかな条件で菌体を結合固定化させることができれば、固定化の際の失活を防ぎ、かつ菌体は基質や酸素の失透しやすい担体表面に多く存在することになり、これを担体として有利に利用することができる。

ポリビニールアルコールを包括法の菌体固定化担体として利用する方法は、冷凍法（特願昭59-261547号）、ホウ酸法（特願昭59-222832号）などが報告されている。しかし冷凍法では型に入れ冷凍によりゲル化させた後、円柱状、直方体等に成形する必要がある、かつこのような形状では機械攪拌や通気により角が摩耗してまろくなり、担

体が損失するという欠点があった。又冷凍法、ホウ酸法いずれも水中で使用しているとゲルが溶解し、固定化した菌体が漏出するため廃水処理装置内で長期間利用することができないという欠点があった。

また従来のアンスラサイトや砂等を用いた微生物の固定化法は、担体をカラム等に充填し、所望の微生物懸濁液を連続的に通水する形で行われ、菌体が自然に付着するのを待つものであったが、この方法では菌体量をコントロールできない、又付着する生物膜は極めて薄く、担体表面積当りの菌体密度を高く保持することができないという問題点を有していた。

そこで本発明は、前記従来技術の欠点を解消すべく担体表面に微生物を固定化することによってこれが繁殖菌として働き、運転開始時の生物膜が付着しやすく、生物膜が剥離しても速やかに再生することができる微生物菌体固定化担体を提供することを目的とするものである。

〔問題点を解決するための手段〕

上記目的を達成するため、本発明の第1番目はポリビニールアルコールごとき親水性プラスチックのゲルビーズの表面に微生物菌体を半ば包括した状態で結合により固定化して微生物固定化担体としたものであり、第2番目の発明は担体に親水性プラスチックのゲルビーズを用い、その表面に菌体を特殊な方法で固定化することの特徴とする。すなわち、ポリビニールのごとき親水性プラスチックの水溶液をゲル化剤液中に滴下してゲル化させた後、生成したゲルビーズを水、または固定化する微生物菌体の基質水溶液、もしくは菌体を遠心分離した上澄中において溶化、膨潤させ、次いで膨潤させたゲルビーズに凍結乾燥した菌体を付着させたのち凍結、解凍を繰り返して廃水処理用菌体固定化担体を製造するものである。

本発明における親水性プラスチックとは、水中において膨潤して糊状となること、その膨潤させる操作が、固定化する菌体に悪影響のないこと（例えば有機溶媒中での膨潤化は不適）、凍結、

解凍のように菌体を粘着させたのち、溶液中で反応させるものでないこと（溶液中では粘着した菌体が脱落してしまう）、更に凍結・解凍の際に再ゲル化することが望ましく、一般的にはポリビニールアルコールが用いられる。

ポリビニールアルコールはけん化度によって完全けん化物と部分けん化物に大別され、さらに重合度によって低重合度（300～500）、中重合度（1000～1500）、高重合度（1700～2400）に分類される。このうち水に対する溶解性、水溶液粘度及びその安定性から完全けん化物で中重合度のものを用いるのが望ましいと考えられるが、本発明はこれに限定されるものではなく、固定化する微生物菌体により種々のポリビニールアルコールが使用し得る。ポリビニールアルコールの濃度は高い程生成担体ゲルのゲル強度が高くなるが、水に対する溶解性、水溶液粘度から10～14%の濃度になるように水に溶解した。又溶解に加熱が必要であるが、この加熱方法は水蒸気を吹き込む方法（85～95℃）等あるが、ママコの生成を防ぐため

水又は菌体懸濁液を遠心分離した上澄中に混合し、数時間攪拌することによりゲルビーズは表面が膨潤、溶解し、糊状となる。これを水より分離し、別途凍結乾燥した菌体と混合、表面に乾燥菌体を粘着させ、次いで冷凍庫内（-20～-80℃）で凍結後、室温で解凍、この凍結・解凍の操作を2～3回繰り返すことによって溶解したゲル表面は再ゲル化する。この際表面に粘着していた乾燥菌体は、ゲルに半ば包括される形で結合固定化される。このため副次効果として、好気性菌に比較して一般に担体等への付着力が小さいといわれている嫌気性菌の固定化にも本発明は利用でき、廃水処理への用途は拡大すると考えられる。

また、上記特願昭59-261547号および同59-222832号のごとく冷凍法、ホウ酸法によって菌体を固定化したものは、処理期間中にゲルが溶解し、固定化した菌体が漏出するおそれがある。これに対し本発明のごとく、ポリビニールアルコールで球状様のゲルを作ったのち菌体を表面に固定化する場合、成形の問題は容易に回避され、又当該固

オートクレープ（加圧釜）（100～120℃）を用いた。こうして溶解したポリビニールアルコール水溶液を、液滴を作るべく細口を有するシリンジより直ちにゲル化剤中に滴下し、球形ゲルを得る。ゲル化剤としては、たとえば塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、ホウ砂、ホウ酸、メチルアルコール、アセトン等を用いることができるが、ゲル化性から飽和ホウ酸水溶液を用いた。ゲル化を完全に進行させるためゲル化剤中で1晩程度攪拌、浮遊させた後取り出し、流水にて十分洗浄し、表面のゲル化剤を洗い落とす。

前記のように、従来の微生物の固定化法は、菌体量をコントロールできないし、又付着する生物膜は極めて薄く、担体表面積当りの菌体密度を高く保持することができない。これに対し本発明においては、固定化する菌体を凍結乾燥することによって菌体細胞の有する自由水、間隙水等を昇華除去し、単位体積当りの乾燥菌体重量を増してこれを固定化するため菌体密度を高く維持できる。

すなわち、前述のように水洗したゲルビーズを

固定化担体を使用する場合においては、表面に結合した菌体の増殖により菌体同志が粘着結合し、ゲル形状が保たれるため、長期間の使用に耐え得る固定化担体を提供することができる。

なお第1図は、本発明固定化担体作成のフローシートを示すものであって、符号1はPVAの溶解、2はPVAの水溶液、3はPVA水溶液をゲル化剤液中に滴下してゲル化、4はゲルビーズの分離・水洗、5はゲルビーズの表面再溶解、6は被固定化微生物の懸濁液、7は遠心分離、8は凍結乾燥、9は粉碎、10は前記表面再溶解ゲルビーズと粉碎された乾燥菌体との混合、11は冷凍、12は解凍、13は冷凍・解凍を繰返すための回路、14は固定化担体を示している。

以上のように本発明によれば、担体の表面に固定化された菌体が繁殖菌として作用し、生物膜が速く付着すると共に、たとえ運転中に生物膜が剥離しても再生が速やかに行われ、一貫して良好な水質の処理水が得られる。

次に実施例に基づいて本発明を詳述するが、本

発明はこれに限定されるものではない。

[実施例]

けん化度98%以上、重合約2000のポリビニールアルコール250gを水2ℓに懸濁し、オートクレープを用いて120℃(2kg/cm²)20分で加熱溶解した。この水溶液を1mm径のノズルより飽和ホウ酸水溶液中に滴下し、球形のビニールアルコール・ゲルビーズを生成、1晩ホウ酸溶液中で攪拌した。浄化微生物(活性汚泥)(MLSS4100mg/ℓ)5ℓを遠心分離により集菌し、菌体は3%ショ糖溶液200mlに分散浮遊させて-55℃で2時間かけ凍結乾燥させた後、乾式粉碎機により粉碎し、乾燥粉末菌体21gを得た。活性汚泥を遠心分離した上澄中で5時間攪拌し、表面を溶解させたポリビニールアルコール・ゲルビーズを乾燥菌体と混合、表面に菌体を粘着させた。これを-40℃の冷凍庫内で1日凍結させた後、室温で解凍、この凍結、解凍の操作を2回繰り返して固定化担体2180gを得た。

得られた固定化担体は、径3.5~4mmの球状で

表面の菌体の一部がポリビニールアルコールの薄い被膜で覆われている。

試験例

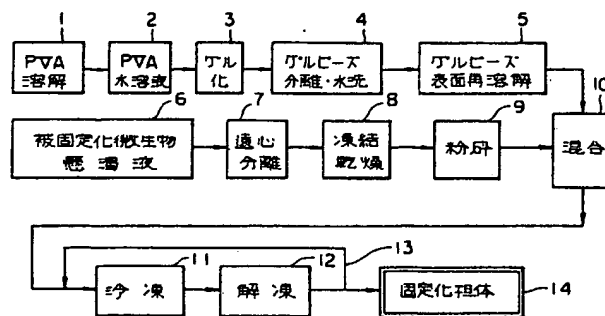
実施例1で得られた固定化担体を3ℓ容の曝気槽内に投入し、800290~370mg/ℓの都市下水(COD_{Mn}:120~170mg/ℓ、SS:150~200mg/ℓ)を連続して通水し、滞留時間4時間、容積負荷2.0kg-BOD/m³・dayで処理した。90日間運転した結果を第2図に示す。3日目で処理水は安定し、その後も良好な処理水が安定して得られた。

図面の簡単な説明

第1図は本発明の微生物固定化担体を作成するための工程図、第2図は同上担体を使用して廃水を曝気処理した場合のBODの経日変化である。

出 願 人 三機工業株式会社
代 理 人 芦 田 直 衛

第1図



第2図

